

ISSN 1807-1929
Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental
v.19, n.8, p.810–814, 2015
Campina Grande, PB, UAEA/UFCG – http://www.agriambi.com.br

DOI: http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n8p810-814

Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono

Alessandra L. da Róz[1], José F. C. Ricardo[2], Gabriela T. Nakashima[1], Luis R. O. Santos[3] & Fabio M. Yamaji[3]

[1] Laboratório de Bioenergia/Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis/Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, SP. E-mail: alessandra.roz@gmail.com (Autora correspondente); gabi.tami@gmail.com; fmyamaji@ufscar.br
[2] Laboratório de Bioenergia/Curso de Engenharia Florestal/Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, SP. E-mail: campos.jfr@gmail.com
[3] Pós-Graduação em Ciências Ambientais/Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, SP. E-mail: lrtatui@gmail.com

Palavras-chave:
pirólise
Eucalyptus
fator de rendimento gravimétrico

RESUMO

A emissão de dióxido de carbono é, atualmente, a principal causa do aquecimento global, devido ao efeito estufa. Ao redor do planeta pesquisadores têm-se esforçado na busca de soluções viáveis para o problema; com isto, o biocarvão está entre as mais recentes propostas de mitigação das mudanças climáticas em razão da sua simplicidade e eficiência. Desta forma, este trabalho teve, por objetivo, maximizar o teor de carbono fixo na produção de biocarvão. Para isso, analisaram-se sete tratamentos, temperaturas de pirólise: 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C. A partir do rendimento gravimétrico de produção e do teor de carbono fixo calcularam-se os respectivos fatores de rendimento gravimétrico para cada tratamento, os quais indicam em qual temperatura se tem a maior quantidade de carbono fixo em função do biocarvão produzido. A pirólise com temperatura máxima de 300 °C indicou o maior fator de rendimento gravimétrico, atingindo 0,22672 C/biocarvão.

Key words:
pyrolysys
Eucalyptus
gravimetric yield factor

Maximization of fixed carbon content in biochar applied to carbon sequestration

ABSTRACT

Currently, the emission of carbon dioxide is the main cause of global warming due to greenhouse effect. Researchers around the world have been studying to find viable solutions to the problem. Biochar is among the latest proposals for mitigating climate change due to its simplicity and efficiency. Therefore, this study aimed to maximize the fixed carbon content in the production of biochar. Seven treatments were analysed with pyrolysis temperature of 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 °C. From the production yield and fixed carbon content, the gravimetric yield factor was calculated for each treatment, which indicates the amount of fixed carbon. The pyrolysis temperature of 300 °C showed the greatest gravimetric yield factor, reaching 0.22672 C/biochar.

Protocolo 197-2014 – 10/06/2014 • Aprovado em 27/02/2015 • Publicado em 10/07/2015

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.com

Introdução

Estudos a respeito das mudanças climáticas relatam, em sua grande maioria, o acúmulo na atmosfera da quantidade de gases causadores do efeito estufa e mudanças na propriedade da superfície da terra, os quais alteram o equilíbrio energético do sistema climático (IPCC, 2007). Neste contexto a conversão de biomassa para biocarvão, seguida pela sua aplicação no solo, aumenta o tempo de residência do carbono quando comparado à aplicação direta da biomassa orgânica (Machado, 2005; Sohi et al., 2010; Petter & Madari, 2012; Mayer et al., 2014).

O biocarvão é produzido por meio da decomposição térmica de material orgânico sob alimentação limitada de oxigênio e temperaturas relativamente baixas (< 700 °C), assemelhando-se à produção de carvão para energia (Yang et al., 2007; Angin & Sensoz, 2014). Contudo, o biocarvão é direcionado para a aplicação no solo com o intuito de melhorar sua produtividade, além de promover o estoque de carbono. Embora Lehmann et al. (2006) afirmem que a pirólise, por si só, contribui para a liberação de aproximadamente 50% do carbono presente na biomassa, o residual, conhecido como biocarvão, é altamente estável se comparado com a biomassa sem tratamento térmico.

É importante destacar que a aplicação de carvão no solo não é uma atividade recente. Segundo Mangrich et al. (2011), desde 1870 alguns naturalistas e geólogos que viajaram pela Amazônia notaram manchas de solo rico em carbono e com alta fertilidade, diferente do típico com baixo nível de nutrientes. A "Terra Preta de Índio", assim chamada, se refere aos solos associados a antigas ocupações indígenas, nos quais os nativos depositavam carvão, ossos de animais e cerâmicas, entre outros resíduos da atividade humana (Zwieten et al., 2009, 2010; Mangrich et al., 2011).

O biocarvão, quando presente no solo, contribui de maneira significativa na profundidade, textura, estrutura, porosidade e consistência, tamanho das partículas e densidade do terreno (Downie et al., 2009; Zhang et al., 2012). Além disto, contribui para a fertilidade devido à presença de grupos químicos que se ligam ao solo e, assim, lhe agregam estruturas inorgânicas, promove a retenção de água durante os períodos chuvosos para liberá-la durante as secas, além de reter nutriente e inativar elementos tóxicos (Mangrich et al., 2011).

Propôs-se, neste trabalho, obter a máxima eficiência da pirólise visando à produção do biocarvão.

Material e Métodos

As amostras foram obtidas de uma árvore clonal do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* VAR VR3709 com idade de 6,5 anos, 14 m e 23 cm de diâmetro, pertencente a um plantio comercial, no município de Piedade, SP, a aproximadamente 900 m do nível do mar. A classificação climática de Koeppen é, para a região tropical de altitude (Cwa), com precipitação anual média de 1354,7 mm bem distribuída ao longo do ano (CEPAGRI, 2014).

Após o abate a árvore foi submetida ao processo de serraria convencional; a partir das tábuas confeccionaram-se corpos-de-prova com dimensões próximas a 2,0 x 2,0 x 2,0 cm utilizados para a carbonização e com granulometria de 60 Mesh para as análises físico-químicas da matéria-prima.

A determinação dos teores de extrativos solúveis em água quente e do cicloexano/etanol (1:1/ v:v) foi realizada segundo a norma TAPPI T204 cm. O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado conforme o método TAPPI T222 om-98 enquanto que a concentração de lignina solúvel foi definida empregando-se a norma TAPPI UM 250. O teor de holocelulose e de α-celulose foi determinado de acordo com Brasil et al. (2014) e Pires (2013).

Obteve-se a análise do teor de cinzas do material de acordo com a norma ASTM D 3174 - 04 enquanto a análise de materiais voláteis seguiu a norma ASTM D3175 - 07. O teor de carbono fixo foi calculado de conformidade com a Eq. 1:

$$\%CF = 100 - (\%U + \%MV + \%W) \quad (1)$$

em que:

CF% - teor de carbono fixo;
%U - teor de umidade;
%MV - teor de material volátil; e
%W - teor de cinzas.

Para a realização do processo de carbonização utilizou-se o laboratório de Bioenergia da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba. O estudo consistiu de sete tratamentos, apresentados na Tabela 1. Foram realizadas quatro repetições para cada tratamento totalizando 28 corpos-de-prova.

Primeiramente, os corpos-de-prova foram secados na estufa (Marconi com circulação e renovação de ar - MA 035) a temperatura de 105 °C até atingir massa constante e suas massas aferidas utilizando-se uma balança Shimadzu BL320H. Iniciou-se, após a pesagem, o processo de pirólise em uma mufla (Bravac). As amostras foram selecionadas ao acaso e colocadas dentro de cadinhos. Quatro cadinhos parcialmente vedados contendo um corpo-de-prova cada um foram inseridos no interior da mufla e aguardando-se 4 h antes das amostras serem resfriadas em dessecador. As novas massas foram aferidas.

O rendimento gravimétrico (RG) de produção de biocarvão foi calculado empregando-se a Eq. 2:

$$RG = \left(\frac{m1}{m2}\right) \times 100 \quad (2)$$

em que:

RG - percentual de rendimento gravimétrico da produção de biocarvão;

Tabela 1. Temperatura de pirólise dos diferentes tratamentos

Tratamentos	Temperatura de pirólise (°C)
T1	200
T2	250
T3	300
T4	350
T5	400
T6	450
T7	500

m1 - massa de biocarvão formada para cada temperatura, g; e

m2 - massa seca, g.

Definiu-se o fator de rendimento gravimétrico (FRG) como o percentual de rendimento gravimétrico da produção de biocarvão (RG) multiplicado pelo teor de carbono fixo (%CF) de acordo com a Eq. 3:

$$RG = RG \cdot \%CF \tag{3}$$

Foram realizadas análises estatísticas a nível de 0,05 de significância, ANOVA e Teste Tukey, para os seguintes parâmetros: rendimento gravimétrico, carbono fixo e fator de rendimento gravimétrico.

Resultados e Discussão

Para a utilização de biocarvão como metodologia de mitigação do aquecimento global torna-se imprescindível o conhecimento da estabilidade do carbono da estrutura estocada. Para tanto, produziu-se biocarvão de forma controlada definindo-se etapas de temperaturas pré-estabelecidas (Tabela 1).

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos de carbono fixo e rendimento gravimétrico para os diferentes tratamentos, o teor de cinzas e materiais voláteis das matérias-primas e FRG, em função da temperatura. O teor de cinzas aferido para o eucalipto foi de 0,35%, apresentando-se na faixa dos resultados reportados (variando entre 0,31 e 0,53%) por Brito & Barrichelo (1978).

O cálculo da análise de variância dos valores de rendimento gravimétrico mostrou que há diferença entre pelo menos um dos tratamentos (F calculado = 62.881 e F tabelado = 2.483 x 10^{-12}), e por meio do Teste de Tukey foi possível determinar quais tratamentos diferem entre si. Nas temperaturas das extremidades (200 e 500 °C) os valores apresentam diferença significativa enquanto não há diferença significativa entre: T1 e T2; T3 e T4; T4 e T5; T5, T6 e T7.

Percebe-se que o rendimento da produção de biocarvão se comporta de maneira inversamente proporcional à temperatura submetida para sua preparação; tal ocorrência é resultado da perda de substâncias químicas de maneira gradativa quando o material é submetido ao aquecimento, assim como reportado por Taccini (2010) e Amonette & Joseph (2009). Segundo este último trabalho, as etapas do processo de carbonização da madeira para a formação de biocarvão são definidas como acontecimentos paralelos e não em etapas definidas, assim determinadas: i) entre 120 e 300 °C existe predominância da formação de material parcialmente carbonizado com a saída de tanto moléculas voláteis (metanol, ácido acético, CO, H2 e CO2) quanto moléculas com pequenas massas moleculares, como as constituintes dos extrativos (ácidos graxos, óleos, resinas - 11,31% extrativos totais, somando-se a fração extraída em água quente de 9,80 e 1,50% de extrativos em cicloexano/etanol), além da decomposição das hemiceluloses e da liberação de água. Nesta etapa radicais livres são formados por meio de uma ação térmica na estrutura do material formando carboxilas e carbonilas que, posteriormente, serão quebradas para produzir monóxido e dióxido de carbono; ii) entre 300 e 600 °C há a formação de alcatrão, metano, compostos fenólicos devido à quebra da holocelulose (63,21%, sendo 41,71% de α-celulose) e lignina total (30,41%, sendo 28,91% para lignina insolúvel e 1,50% para lignina solúvel), com consequente decréscimo da produção de biocarvão.

Tabela 2. Valores de rendimento gravimétrico, carbono fixo, voláteis e fator de rendimento gravimétrico (FRG) para cada tratamento

Tratamento	Rendimento gravimétrico (%)	Carbono fixo (%)	Teor de voláteis (%)	FRG
T1	87,2 a	10,6 f	89,8	0,0920 d
T2	79,8 a	22,3 a	78,0	0,1783 a
T3	58,9 b	38,5 b	61,8	0,2267 b
T4	43,2 bc	51,7 c	48,6	0,2236 b
T5	29,1 cd	59,1 d	41,2	0,1720 ac
T6	25,4 d	62,4 d	38,0	0,1584 ac
T7	19,0 d	72,8 e	27.6	0,1382 c

O cálculo da análise de variância para o teor de carbono fixo sinalizou haver diferença entre pelo menos um dos tratamentos (F calculado = 912.44 e F tabelado = 9.191x10^{-10}), e por meio do Teste de Tukey foi possível saber quais tratamentos se diferem entre si (Tabela 2). Apenas os tratamentos T5 e T6 não apresentaram diferença significativa, isto é, o teor de carbono fixo para as temperaturas de 400 e 450 °C **é** estatisticamente igual; para o restante esta diferença é significativa entre as médias dos tratamentos.

A proporção de carbono fixo na matéria-prima é diretamente proporcional à temperatura de pirólise, como indicado na Figura 1. A resposta positiva do carbono fixo em relação à temperatura ocorre porque, além da perda de água ligada higroscopicamente e dos produtos condensáveis, outros compostos não condensáveis também são desprendidos em altas temperaturas, tais como o monóxido e o dióxido de carbono (Pinheiro & Sèye, 1998; Yang et al., 2007). O início da degradação térmica da holocelulose ocorre próximo aos 310 °C com a quebra da fase amorfa da celulose, menos estável termicamente que a fase cristalina (Ren & Sun, 2010) enquanto a lignina e a fase cristalina da celulose ocorrem a partir dos 440 °C corroborando para o fato dos biocarvões produzidos em 300 °C possuírem material carbônico.

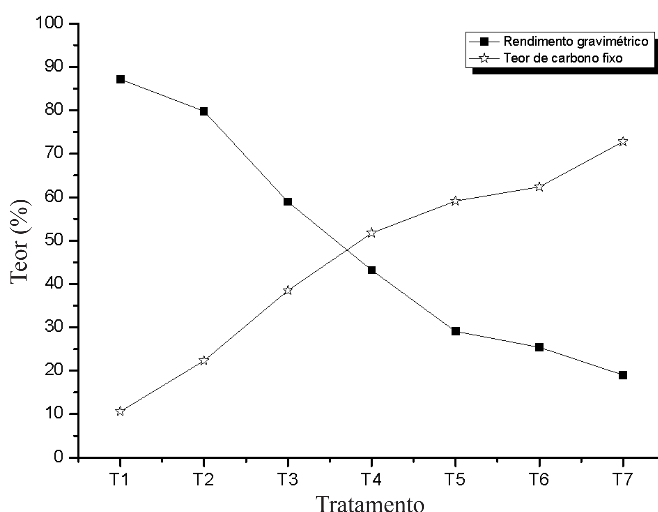


Figura 1. Rendimento gravimétrico da produção de biocarvão e teor de carbono fixo dos diferentes tratamentos em função da temperatura de pirólise

Segundo Amonette & Joseph (2009), os principais constituintes da biomassa (Carbono, Hidrogênio e Oxigênio) são volatilizados durante a desidratação e a pirólise (Yang et al, 2007), resultando em um aumento do teor fixo de carbono. Primeiramente, o Oxigênio e o Hidrogênio são perdidos em forma de água; posteriormente, em forma de hidrocarbonetos, vapores, monóxido e dióxido de carbono (Antal & Gronli, 2003; Amonette & Joseph, 2009). Desta forma, os resultados deste trabalho corroboram com os reportados por Amonette & Joseph (2009) e Taccini (2010).

O teor de material volátil dos corpos-de-prova se comportou de maneira inversamente proporcional à temperatura, seguindo a mesma tendência do rendimento de biocarvão (Figura 2) de vez que, quanto maior a temperatura à qual um material é submetido maior também será a liberação de gases (Pinheiro & Sèye, 1998).

Os valores de FRG se encontram na Tabela 2. O cálculo da análise de variância mostrou que há diferença entre pelo menos um dos tratamentos (F calculado = 26.544 e F tabelado = $8.131x10^{-14}$) e por meio do Teste de Tukey foi possível saber quais tratamentos se diferem entre si. Nota-se que o fator de rendimento não segue uma tendência linear. Os menores valores estão nas temperaturas das extremidades, 200 e 500°C, com médias de 0,0920 e 0,1382, respectivamente; no entanto, quando se observa a Figura 2, a curva apresenta um pico a 300 °C correspondente ao fator de rendimento gravimétrico médio de 0,2267, porém a temperatura de 350 °C apresenta um valor médio de 0,2236. Esta proximidade de médias dos tratamentos T3 e T4 numericamente é 0,0031, equivalente a apenas 1,34%; estatisticamente, T3 e T4 não apresentam diferença entre as médias segundo os resultados do Teste de Tukey apresentado na Tabela 2. Não há diferença significativa em submeter os corpos-de-prova a uma temperatura de pirólise de 300 e 350 °C.

Dessa forma, o teor máximo de carbono fixo e rendimento gravimétrico é atingido quando se submete as amostras a temperatura de 300 e 350 °C. Porém, devido à indiferença estatística, torna-se vantagem utilizar-se 300°C devido à redução de custos operacionais na produção do biocarvão. Tal resultado corrobora os encontrados por Amonette & Joseph (2009), os quais reportam haver predominância na formação do biocarvão no intervalo de temperatura de 120 a 300 °C.

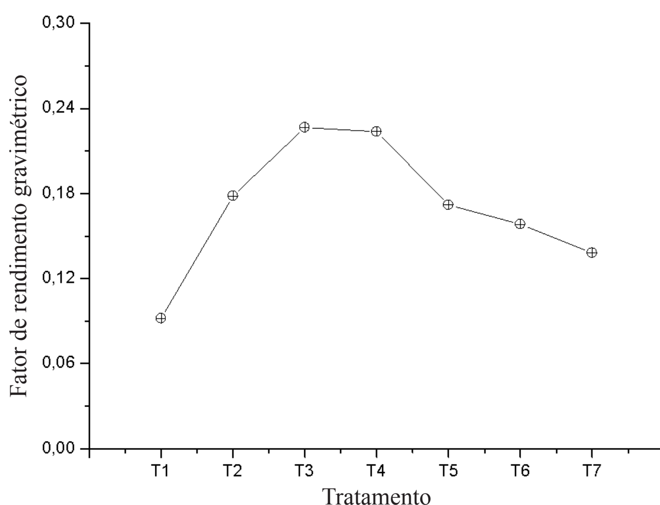


Figura 2. Fator de rendimento gravimétrico dos diferentes tratamentos em função da temperatura de pirólise

Importante destacar que a temperatura ideal de pirólise para se produzir biocarvão não está relacionada com o ponto de intersecção das curvas de rendimento gravimétrico e carbono fixo do material e, sim, ao produto de ambas (o fator de rendimento gravimétrico), visto que a produção de biocarvão leva em conta, além da temperatura e da taxa de aquecimento, a liberação dos gases formados e a concentração de lignina da matéria-prima (Shafizadeh, 1982; Demirbas, 2001; Antal & Gronli, 2003; Protásio et al., 2012).

Conclusões

1. Os resultados mostraram que foi possível se obter o biocarvão empregando-se temperaturas que variam entre 200 e 500 °C.

2. Para se obter o máximo rendimento *versus* o máximo teor de carbono fixo deve-se submeter a biomassa à temperatura de 300 °C, no processo de pirólise.

3. A temperatura de 300 °C pode ser considerada uma pirólise de temperatura relativamente baixa em comparação com a utilizada para carvão com finalidades energéticas, o que minimiza o custo operacional para a produção de biocarvão.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES (PNPD 02880/09-1) pela bolsa concedida.

Literatura Citada

Amonette, F. E.; Joseph, S. Characteristic of biochar: Microchemical properties. In: Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for Environmental Management - Science and Technology, London: Earthscan, 2009. Cap.3, p.33-43.

Angin, D.; Sensoz, S. Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties biochar of rapeseed (*Brassica Napus* L). International Journal of phytoremediation, v.16, p.684-693, 2014. http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2013.856842

Antal, M. J.; Gronli, M. The art, science, and technology of charcoal production. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.42, p.1619-1640, 2003. http://dx.doi.org/10.1021/ie0207919

Brasil, R; Pires, A.; Yamaji, F.; Chrisostomo, W.; Provedel, M. Caracterização química da serragem de eucalipto. In: Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 14, 2014, Natal. Anais...Natal: EBRAMEM, 2014. CD-Rom

Brito, J. O.; Barrichelo, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, v.16, p.63-70, 1978.

CEPAGRI - Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura. http://www.cpa.unicamp.br/o-cepagri.html. 22 Mai. 2014

Demirbas, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy Conversion and Management, v.42, p.1357-1378, 2001. http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0

Downie, A.; Crosky, A.; Munroe, P. Physical Properties of Biochar. In: Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for environmental management - Science and Technology, London: Earthscan; 2009. Cap.2, p.13-29.

IPCC - Conferência Latino Americana Sobre Meio Ambiente e Responsabilidade Social. Mudança climática 2007: Mitigação e mudanças climáticas, Paris: IPCC, 2007. 36p. Relatório do IPCC/ONU

Lehmann, J.; Gaunt, J.; Rondon, M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems - A review. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, v.11, p.403-427, 2006. http://dx.doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5

Machado, P. L. O. A. Carbono do solo e a mitigação da mudança climática global. Química Nova, v.28, p.329-334, 2005. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000200026

Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Novotny, E. H. Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. Ciência Hoje, v.47, p.48-52, 2011.

Mayer, Z. A.; Elton, Y.; Stennett, D.; Schroeder, E.; apfelbacher, A.; Hornung, A. Characterization of engineered biochar for Soil Management. Environmental Progress & Sustainable Energy, v.33, p.490-496, 2014. http://dx.doi.org/10.1002/ep.11788

Petter, F. A.; Madari, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. Revista Brasileira Engenharia Agricrícola e Ambiental, v.16, p.761-768, 2012. http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000700009

Pinheiro, P. C. C.; Sèye, O. Influência da temperatura de carbonização nas propriedades do carvão vegetal de eucalytpus. <http://www.demec.ufmg.br/professor/paulocpinheiro/papers/abm98.pdf> 15 Mai. 2013.

Pires, A. resíduos lignocelulósicos para biocombustível sólido: caracterização e termogravimetria aplicada. Sorocaba: UFSCar, 2013. 110p. Dissertação Mestrado

Protásio, T. P.; Bufalino, L.; Mendes, R. F.; Ribeiro, M. X.; Trugilho, P. F; Leite, E. R. S. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.16, p.1252-1258, 2012. http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012001100015

Ren, J.; Sun, R. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels - Chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose, Oxford: Elsevier, 2010. 293p.

Shafizadeh, F. Introduction to pyrolysis of biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.3, p.283-305, 1982. http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(82)80017-X

Sohi, S. P.; Krull, E.; Lopez-Capel, E.; Bol, R. Chapter 2 - A review of biochar and Its use and function in soil. Advances in Agronomy, v.105, p.47-82, 2010. http://dx.doi.org/ 10.1016/S0065-2113(10)05002-9

Taccini, M. M. Estudo das metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases do efeito estufa na produção de carvão vegetal. Piracicaba: USP, 2010. 86p. Dissertação Mestrado

Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicelulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, v.86, p.1781-1788, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013

Zhang, A.; Liu,Y.; Pan, G.; Hussain, Q.; Li, L.; Zheng, J.; Zhang, X. Effect of biochar amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain. Plant and Soil, v.351, p.263-275, 2012. http://dx.doi.org/10.1007/s11104-011-0957-x

Zwieten, L.; Kimber, S; Morris, S.; Chan, K. Y.; Downie, A.; Rust, J.; Joseph, S.; Cownie, A. Effect of biochar from slow pirolysis of papermill waste on agronomic performance and soli fertility. Pant Soil, v.327, p.235-246, 2010.

Zwieten, L.V.; Singh, B.; Joseph, S.; Kimber, S.; Cowie, A.; Chan, Y. K. Biochar and emissions of Non-CO2 greenhouse gases from soil. In: Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for environmental management - Science and Technology, London: Earthscan, 2009. Cap.13, p.227-243.